Ueber das

Aethylbenzolchlorphosphin

und

einige Derivate desselben.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Moritz Lewschinski

aus Rössel, Ostpreussen.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1893.

Referent: Professor Dr. **Michaelis.**

Seiner innig geliebten Mutter

und

dem Andenken

seines theuren, unvergesslichen Vaters

in Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0219

Schon im Anfang dieses Jahrhunderts ist die Wahrnehmung gemacht worden, dass diejenigen Elemente, welche in chemischer Beziehung ähnliche Eigenschaften besitzen, auch in den Atomgewichten eine gewisse Regelmässigkeit zeigen. So sind auch jetzt noch allgemein die von Doebereiner[1] aufgestellten Triaden, z. B. Cl, Br, J, ferner Ca, Sr, Ba u. s. w. bekannt. Erst der neueren Zeit ist es jedoch vorbehalten gewesen, die Elemente in einem System zu vereinigen, welches auf den periodischen Functionen derselben beruht. Lothar Meyer war es zuerst, welcher die Anregung hierzu gab, und Mendelejeff[2] baute dieses System, welches „das periodische" genannt wird, weiter aus.

Indem ich in Folgendem einige anorganische und organische Verbindungen des Phosphors zusammenstelle, sei es mir gestattet, ähnliche oder unterscheidende Eigenschaften der anderen Elemente hervorzuheben, welche zur fünften Hauptgruppe des genannten Systems gehören (Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, Wismuth). Hauptsächlich aber scheint es mir geeignet, einige Vergleiche zwischen den Phosphor-Verbindungen und denen des Stickstoffs, welches Element dem Phosphor in seinen Verbindungen besonders nahe steht, zu ziehen.

[1] Poggendorf's Ann. Chem. Phys. 15, 301.

[2] Ann. Chem. Pharm. Suppl. 8, 133.

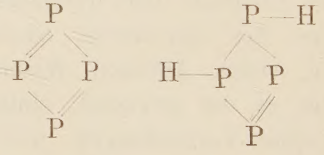
Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff sind schon lange bekannt. Gengembre[1] entdeckte im Jahre 1783 ein Phosphor-Wasserstoffgas, welches die Eigenschaft besass, bei Berührung mit der Luft sich sofort zu entzünden. Im Jahre 1790 wurde dann von Pelletier durch Erhitzen von phosphoriger Säure ein ebenfalls gasförmiger, jedoch nicht selbstendzündlicher Phosphorwasserstoff dargestellt:

$$4\,H_3PO_3 = 3\,H_3PO_4 + PH_3.$$

Während anfangs verschiedene Modificationen vermuthet wurden, gelang es P. Thénard,[2] die schon von Leverrier ausgesprochene Ansicht zu bestätigen, dass die Selbstentzündlichkeit durch das Vorhandensein eines Phosphorwasserstoffs von anderer procentischer Zusammensetzung bedingt sei. Er stellte aus der selbstentzündlichen Verbindung einen unter 10° C. flüssigen Phosphorwasserstoff her, welcher sich an der Luft mit grosser Heftigkeit entzündete und sich im Sonnenlichte explosionsartig in einen festen und in einen gasförmigen Antheil zersetzte. Für den flüssigen Phosphorwasserstoff wurde die Constitution $H_2P—PH_2$ festgestellt, und der chemische Vorgang bei der Zersetzung durch folgende Gleichung erklärt:

$$5\,P_2H_4 = P_4H_2 + 6\,PH_3.$$

Die Constitution der festen Verbindung P_4H_2 hängt, wie A. Michaelis[3] zeigte, mit der Molekulargrösse des Phosphors zusammen:



[1] Gengembre, Crell. Ann. (1789) 1, 450.
[2] P. Thénard, Ann. chim. phys. (3) 14, 5. Ann. Chem. Pharm. 55, 27.
[3] Ann. Chem. 181, 271.

Von Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff sind bis jetzt zwei, die dem gasförmigen PH_3 und dem flüssigen P_2H_4 entsprechenden Verbindungen, bekannt: das Ammoniak NH_3 und das erst in neuerer Zeit entdeckte Hydrazin[1] $H_2N—NH_2$. Arsenwasserstoffe giebt es zwei, den gasförmigen[2] AsH_3 und den festen[3] As_2H_2. Von Antimon kennt man nur die Verbindung SbH_3[4], welche jedoch rein nur als Flüssigkeit bei — 100° C. erhalten werden konnte, und welche in anderem Falle stets ein Gemenge von Antimonwasserstoffgas und Wasserstoff bildet, indem ein Theil des ersteren, unter Abscheidung eines glänzenden Antimonspiegels, in seine Componenten zerfällt. Eine Verbindung des Wismuths mit Wasserstoff konnte bis jetzt nicht dargestellt werden.

Während an der Luft NH_3 nicht verändert wird, geht PH_3 unter Sauerstoffaufnahme allmählich in die phosphorige Säure über, AsH_3 zerfällt beim Anzünden und SbH_3 theilweise schon bei gewöhnlicher Temperatur in das betreffende Element und Wasserstoff. Es nimmt also die Affinität zu letzterem mit Zunahme des Atomgewichtes ab und ebenso auch der basische Charakter. Während Ammoniak mit vielen Säuren feste krystallinische Ammoniumsalze bildet, vermag PH_3 bei gewöhnlichem Druck und bei gewöhnlicher Temperatur nur mit Jodwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure schon durch Wasser sich wieder spaltende Verbindungen einzugehen, und Arsonium- sowie Stiboniumverbindungen sind in der anorganischen Chemie unbekannt. Dagegen sind in der organischen Chemie neben schön krystallisirenden Phosphoniumsalzen, deren Verhalten gegen Wasser ich später erwähnen werde, Arsonium-[5] und

[1] Curtius und Jay: Kolbe's Journ. f. pr. Chem. (3) 39, 27.
[2] Soubeiran: Ann. chim. phys. (2) 23, 307; 43, 207.
[3] Blondlot: Ann. chim. phys. (3) 68, 186.
[4] Chem. Soc. J. 1, 641.
[5] Cahours und Riche: Ann. 116, 364.
Michaelis und Link: Ann. 207, 205.

Stiboniumverbindungen[1] bekannt, in der aromatischen Reihe auch ähnliche Verbindungen des fünfwerthigen Wismuths[2] [$(C_6H_5)_3BiCl_2$ u. s. w.].

Paul Thénard[3] war es, welcher zuerst aus Chlormethyl und Phosphorcalcium organische Derivate von Phosphorwasserstoffen erhielt, nämlich $P(CH_3)_3$ und $P_2(CH_3)_4$. Später wurde nach verschiedenen Versuchen von A. W. v. Hofmann und Cahours[4] eine erste brauchbare Methode zur Darstellung von Trimethylphosphin und dessen Homologen dadurch aufgefunden, dass sie Zinkmethyl auf Phosphorchlorür einwirken liessen. Von anderen Darstellungsweisen erwähne ich die von Berlé[5] angewandte Methode, Triäthylphosphin aus Jodäthyl und Phosphornatrium zu gewinnen. Dasselbe Phosphin erhielt A. W. v. Hofmann[6] durch Einwirkung von Jodphosphonium auf Jodäthyl bei Gegenwart von Wasser unter Druck. Ein primäres und secundäres Phosphin stellte Hofmann[7] dadurch dar, dass er Zinkoxyd, Jodphosphonium und Jodäthyl erhitzte. Die hierbei auftretenden Processe werden durch folgende Gleichungen erklärt:

$$2\,PH_4J + ZnO + 2\,C_2H_5J =$$
$$2\,PH_2(C_2H_5)HJ + ZnJ_2 + H_2O,$$
$$PH_4J + ZnO + 2\,C_2H_5J =$$
$$PH(C_2H_5)_2HJ + ZnJ_2 + H_2O.$$

Die entstandenen Phosphoniumjodide haben die Eigenschaft, dass das primäre schon durch Wasser, das

---

[1] Landolt: Ann. 84, 44.
Michaelis und Genzken: Ann. 242, 176.
[2] Michaelis und Polis: Ber. d. D. chem. G. 20, 56.
[3] Compt. rend. 25, 892.
Jahresbericht f. Chem. 1847 und 1848, 645.
[4] Compt. rend. 41, 831.
[5] Journ. f. prakt. Chem. 66, 73.
[6] Ber. d. Deutschen chem. Ges. 4, 205.
[7] Ber. d. Deutschen chem. Ges. 4, 372.

secundäre erst durch Aetzkali, in die bezüglichen Phosphine und Jodwasserstoffsäure gespalten werden. Auf diese Weise konnte eine Trennung leicht bewirkt werden.

Diese für die aliphatische Reihe angegebenen Darstellungsweisen hatten für die aromatische nur insofern Werth, als es hierdurch möglich war, in den Seitenketten des Benzols ein H durch einen Phosphorwasserstoffrest zu ersetzen, wie durch die Darstellung des Benzylphosphins[1] $C_6H_5CH_2PH_2$ gezeigt worden ist. Dagegen gelang es lange Zeit nicht, in den aromatischen Kern selbst einen PH_2-Rest einzuführen, eine Aufgabe, welche um so interessanter war, als durch Darstellung einer Verbindung $C_6H_5PH_2$ der dem Anilin entsprechende Körper erhalten wäre.

A. Michaelis[2] war es vorbehalten, diesen für das Studium der aromatischen Verbindungen sehr wichtigen Körper aufzufinden. Er stellte im Jahre 1873 zunächst eine neue Gruppe von Verbindungen, die der Chlorphosphine, dar, eine Körperclasse, in der ein bis zwei Atome des Phosphorchlorürs durch aromatische Reste ersetzt sind.

Zur Gewinnung des primären Phenylchlorphosphins $C_6H_5PCl_2$, welches als Phosphenylchlorid bezeichnet wurde, giebt A. Michaelis zwei Methoden an.

Die erste, welche sehr gute Ausbeuten liefert und zur Darstellung grosser Mengen sich eignet, besteht in der directen Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Benzol in einem eigens dazu construirten Phosphenylapparat[3]

$$C_6H_6 + PCl_3 = C_6H_5PCl_2 + HCl.$$

Die zweite Darstellungsweise, welche als eine allgemeine, auch für die Homologen und Derivate des Benzols anwendbare, bezeichnet werden kann, beruht darauf, die entsprechende Quecksilberverbindung, das

[1] Ber. d. Deutschen chem. Ges. 5, 100.

[2] Ann. d. Chem. 181, 341.

[3] Ann. d. Chem. 181, 283.

Quecksilberdiphenyl, mit Phosphorchlorür im geschlossenen Rohr zu erhitzen[1].

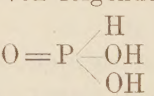
$$PCl_3 + Hg(C_6H_5)_2 = PCl_2 . C_6H_5 + HgCl . C_6H_5.$$

Das Phosphenylchlorid addirt leicht 2 Atome Chlor und bildet eine dem Phosphorpentachlorid entsprechende Verbindung: $C_6H_5PCl_4$[2].

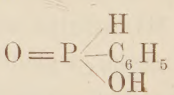
Durch Einleiten von reinem Sauerstoff in völlig reines Phenylchlorphosphin entsteht das Phosphenyloxychlorid[3], ein Phenylderivat des Phosphoroxydchlorids. Diese Verbindung wird ferner sehr rein erhalten durch Einleiten von schwefliger Säure in Phosphenyltetrachlorid[4].

$$C_6H_5PCl_4 + SO_2 = C_6H_5PCl_2O + SOCl_2.$$

Durch Zersetzung mit Wasser des Phosphenylchlorids einerseits, des Phosphenyltetrachlorids oder des -oxychlorids andererseits, entstehen die einbasische phosphenylige[5] bezw. die zweibasische Phosphenyl-Säure[6]. Beide Säuren bilden sehr schön krystallisirende Verbindungen und entsprechen der phosphorigen Säure bezw. der Orthophosphorsäure. In einer sehr interessanten Abhandlung zeigte A. Michaelis[5] durch verschiedene Versuche, welche er mit der phosphenyligen Säure anstellte, dass die phosphorige Säure eine zweibasische, die phosphenylige eine einbasische Säure sei, von folgender Constitution:



phosphorige Säure.



phosphenylige Säure.

Um nun zur Darstellung des Phosphenylphosphins zu gelangen, wurden zwei Wege eingeschlagen. Nach verschiedenen Versuchen stellte A. Michaelis[7] fest, dass

[1] Ann. d. Chem. 181, 288.
[2] Ber. d. Deutschen chem. Ges. 6, 817.
[3] Ber. d. Deutschen chem. Ges. 6, 818. Ann. Chem. 181, 302.
[4] Michaelis u. Kammerer. Ber. d. D. ch. G. 8, 1306.
[5] Michaelis u. Ananoff. Ber. d. D. ch. G. 7, 1688.
[6] Michaelis u. Mathias. Ber. d. D. ch. G. 7, 1070.
[7] Ann. Chem. 181, 341; Ber. d. D. chem. G. 7, 6.

durch Einwirkung trockener Jodwasserstoffsäure auf Phosphenylchlorid und Zersetzung des Reactionsproductes mittelst absoluten Alkohols das Phenylphosphin entstände. Der sich dabei bildende chemische Vorgang ist folgender:

$$C_6H_5PCl_2 + 3\,HJ = C_6H_5PJ_2HJ + 2\,HCl$$

$$3\,C_6H_5PJ_2HJ + 9\,C_2H_5OH$$

$$= C_6H_5PH_2 + 2\,C_6H_5PO_3H_2 + 3\,H_2O + 9\,C_2H_5J.$$

Als zweite bequemere Methode[1], welche jetzt allgemein angewandt wird, gab er die trockene Destillation von phosphenyliger Säure an:

$$3\,C_6H_5PO_2H_2 = C_6H_5PH_2 + 2\,C_6H_5PO_3H_2.$$

Das Phenylphosphin gleicht dem Anilin darin, dass es mit Halogenwasserstoffsäuren Salze zu bilden vermag, welche jedoch, mit Ausnahme des jodwasserstoffsauren, nicht beständig sind, dass es ferner leicht Platindoppelsalze bildet und die beiden Wasserstoffatome leicht durch Alkyle ersetzt[2]. Es unterscheidet sich vom Anilin durch seine leichte Affinität zu Sauerstoff, indem es an der Luft unter grosser Temperaturerhöhung in die phosphenylige Säure übergeht. Das Dialkylderivat des Phenylphosphins vermag direct Sauerstoff und Schwefel unter Bildung entsprechender Verbindungen zu bilden

$$(C_6H_5PR_2O \text{ und } C_6H_5PR_2S).$$

Einen dem Nitrobenzol entsprechenden Körper, das Phosphinobenzol $C_6H_5PO_2$ stellten Michaelis und Landmann[3] durch Einwirkung von Phosphenyloxychlorid auf Phosphenylsäure dar:

$$C_6H_5PO_3H_2 + C_6H_5POCl_2 = 2\,C_6H_5PO_2 + 2\,HCl.$$

Das Phosphinobenzol vermag unter Wasseraufnahme in die Phosphenylsäure überzugehen und zeichnet sich ebenfalls durch seine grosse Affinität zu Sauerstoff aus. Während das Nitrobenzol durch Reduction Azoxybenzol, Azobenzol, Hydrazobenzol und schliesslich Anilin bildet,

[1] Ber. d. D. chem. G. 10, 808.

[2] Ann. 181, 345.

[3] Ber. d. D. chem. Ges. 25, 1748.

lässt sich das Phosphinobenzol nicht reduciren; dagegen ist dies bei der entsprechenden Arsenverbindung, dem Arsinobenzol[1] $C_6H_5AsO_2$, der Fall, welche durch Reduction das Arsenobenzol $C_6H_5As=AsC_6H_5$, dem Azobenzol analog, liefert.

Die dem letzteren entsprechende Phosphorverbindung des Phosphobenzol $C_6H_5P=PC_6H_5$ erhielten Michaelis und Köhler[2] durch Einwirkung von Phenylphosphin auf Phosphenylchlorid

$$C_6H_5PCl_2 + C_6H_5PH_2 = C_6H_5P=PC_6H_5 + 2HCl.$$

Ich wende mich jetzt zu den Homologen und Derivaten des Benzols.

Die Darstellung von Tolylchlorphosphin $C_6H_4(CH_3)PCl_2$ mittelst des vorhin erwähnten Phosphenylapparates gelang nicht[3]. Dagegen konnte aus der entsprechenden Quecksilberverbindung $Hg(C_6H_4CH_3)_2$ auf die früher beschriebene Weise Tolylchlorphosphin erhalten werden[4]. Eine gleichfalls allgemeine und relativ gute Ausbeuten liefernde Methode fanden A. Michaelis[4] und Paneck dadurch, dass sie Phosphorchlorür auf Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken liessen.

Auf Anregung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis habe auch ich mit dieser Methode einige Versuche angestellt und auf diese Weise aus dem Aethylbenzol das Aethylbenzolchlorphosphin in guter Ausbeute erhalten.

Ich gebe in Folgendem eine Uebersicht über die bis jetzt dargestellten Chlorphosphine.

Michaelis und Paneck stellten, wie oben gezeigt, Tolylchlorphosphine dar und zwar sowohl die Ortho- wie Para-Verbindung; ferner constatirten sie bereits die Einwirkung auf Xylol und Cymol. Die Xylolchlorphosphine

[1] Michaelis u. La Coste: Ann. Chem. 201, 205.
[2] Ber. d. D. chem. Ges. 10, 812.
[3] A. Michaelis und H. Lang: Ber. d. D. chem. Ges. 8, 1316.
[4] A. Michaelis und Paneck: Ann.. Chem. 212, 209—211.

wurden genau untersucht von Weller[1]. Rothe[2] stellte das Pseudocumylchlorphosphin dar. Katzenstein[3] das Anisylchlorphosphin und das Phenetylchlorphosphin, Michaelis und Schenk[4] das Dimethylanilinchlorphosphin und das Diäthylanilinchlorphosphin, Kelbe[5] das Natphtalinchlorphosphin, Sachs[6] das Thiophenchlorphosphin.

Aus allen diesen Verbindungen wurden auch die schon unter Phosphenylchlorid erwähnten analogen Derivate dargestellt. Soweit Methylgruppen in diesen Körpern vorhanden sind, ist es gelungen, durch Oxydation der Phosphinsäuren die entsprechenden Carbonphosphinsäuren zu erhalten. Es stellten Michaelis und Paneck[7] die Para-Benzophosphinsäure $C_6H_4 < \begin{matrix} CO.OH \\ PO.(OH)_2 \end{matrix}$ aus der Para-Tolylphosphinsäure dar, Weller[8] die Toluphosphinsäuren $C_6H_3 \begin{matrix} COOH \\ CH_3 \\ PO(OH)_2 \end{matrix}$ aus den Xylylphosphinsäuren, Rothe[2] die Xylophosphinsäure $C_6H_2 \begin{matrix} CO.OH \\ (CH_3)_2 \\ PO.(OH_2) \end{matrix}$ und die Methylphtalophosphinsäure $C_6H_2 < \begin{matrix} (CO.OH)_2 \\ CH_3 \\ PO.(OH)_2 \end{matrix}$ aus der Pseudocumylphosphinsäure.

Einen sehr interessanten Körper erhielten Michaelis und Czimatis[9] durch Oxydation des Tolyltrimethyl-

[1] Ber. d. D. chem. Ges. 20, 1720 und 21, 1494.
[2] Rothe: Inaug.-Dissertation. Rostock 1892.
[3] Katzenstein: Inaug.-Dissertation. Rostock 1892.
[4] Ann. Chem. 260, 1.
[5] Ber. d. D. chem. Ges. 9, 1051 und 11, 1500.
[6] Ber. d. D. chem. Ges. 25, 1514.
[7] Ber. d. D. chem. Ges. 14, 405.
[8] Ber. d. D. chem. Ges. 20, 1720 und 21, 1494.
[9] Ber. d. D. chem. Ges. 15, 2019.

phosphoniumchlorids $C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\P(CH_3)_3\end{matrix}Cl$. Es enstand salzsaures Trimethylphosphorbenzbetain $C_6H_4<\begin{matrix}CO.OH\\P(CH_3)_3\end{matrix}Cl$, aus welchem durch Neutralisation mit Aetzkali die freie Verbindung $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\P(CH_3)_3\end{matrix}O$ gewonnen wurde. Auch hier ist also ein den Stickstoffverbindungen völlig analoges Verhalten constatirt.

Ein secundäres aromatisches Chlorphosphin gewann A. Michaelis[1] durch Erhitzen von Quecksilberdiphenyl mit Phosphenylchlorid am Rückflusskühler.

$$Hg(C_6H_5)_2 + C_6H_5PCl_2 = (C_6H_5)_2PCl + Hg(C_6H_5)Cl.$$

Broglie[2] erhielt denselben Körper durch Erhitzung des Phosphenylchlorids im geschlossenen Rohr auf 280° C.

$$2C_6H_5PCl_2 = (C_6H_5)_2PCl + PCl_3.$$

Aus dem secundären Phosphin wurden ebenfalls viele Derivate gewonnen.

Die Diphenylphosphinsäure[3] $(C_6H_5)_2PO.OH$ wurde durch Zersetzung des Diphenyltrichlorphosphins mit Wasser und aus dem Diphenylchlorphosphin durch Oxydation mit Salpetersäure erhalten.

Das Diphenylphosphin $(C_6H_5)_2PH$ stellten Michaelis und Gleichmann[4] aus dem Diphenylchlorphosphin dar, indem sie letzteres innerhalb einer Wasserstoff-Atmosphäre auf Natronlauge tropfen liessen: als Nebenproduct wurde Diphenylphosphinsäure gewonnen.

$$2(C_6H_5)_2PCl + 2H_2O = PH(C_6H_5)_2 + (C_6H_5)_2PO.OH + 2HCl.$$

[1] Ber. d. D. chem. Ges. 10, 627.
[2] Ber. d. D. chem. Ges. 10, 628.
A. Michaelis und Link. Ann. Chem. 207, 208.
[3] Michaelis und Graeff. Ber. d. D. chem. Ges. 8, 1304.
Michaelis. Ber. d. D. chem. Ges. 10, 627.
[4] Ber. d. D. chem. Ges. 15, 801 und 802.

Das tertiäre Triphenylphosphin erhielten A. Michaelis und Gleichmann[1] durch Einwirkung von Natrium auf Brombenzol und Phosphorchlorür in ätherischer Lösung

$$PCl_3 + 3\,C_6H_5Br + 6\,Na = P(C_6H_5)_3 + 3\,NaBr + 3\,NaCl.$$

Auch ein dem festen Phosphorwasserstoff entsprechendes primäres aromatisches Phosphin ist dargestellt. A. Michaelis und Götter[2] erhielten durch Einwirkung von wenig Wasser auf heisses Phosphenylchlorid ein dunkelgelbes amorphes Pulver von der Zusammensetzung $P_4H(C_6H_5)$.

Schliesslich möchte ich noch die Einwirkung des Phenylhydrazins auf Phosphorchlorür bezw. auf die aromatischen Derivate desselben erwähnen.

A. Michaelis[3] gewann durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phosphorchlorür eine Verbindung, welche er als das Phosphor-Hydrazid-Hydrazon bezeichnete.

$$PCl_3 + 2\,NH_2 - NHC_6H_5 = P\begin{cases} NH - NHC_6H_5 \\ N - NH.C_6H_5 \end{cases} + 3\,HCl.$$

Diese Verbindung krystallisirte nicht, gab jedoch beim Behandeln mit Wasser einen schön krystallisirenden Körper, das Dihydrazid der phosphorigen Säure

$$HP\begin{cases} O \\ (NH - NH.C_6H_5)_2. \end{cases}$$

Analog dem ersteren Körper konnte aus dem Phosphenylchlorid das Phosphenylphenylhydrazon[4] $C_6H_5P = N - NHC_6H_5$ dargestellt werden, indem der Hydrazidrest durch den Phenylrest ersetzt wurde.

$$C_6H_5PCl_2 + 3\,NH_2 - NHC_6H_5 =$$
$$P\begin{cases} C_6H_5 \\ N - NHC_6H_5 \end{cases} + 2\,NH_2 - NHC_6H_5\,HCl.$$

[1] Ber. d. D. chem. Ges. 15, 801 und 802.
[2] Ber. d. D. chem. Ges. 11, 885.
[3] Ann. Chem. 270, 110.
[4] Ann. Chem. 270, 129.
F. Oster: Inaug.-Dissertation. Rostock 1890.

Diese Verbindung bildet kleine harte bei 152° C. schmelzende Blättchen. Beim Kochen mit Wasser geht sie in das phosphenyligsaure Phenylhydrazin über. Dasselbe ist ein in farblosen Prismen krystallisirendes Salz der phosphenyligen Säure, $C_6H_5PO_2H.NH_3 — NHC_6H_5$. welches bei 135° C. schmilzt und in kaltem Wasser schwer löslich ist.

Diese bei dem Phosphenylchlorid auftretende Hydrazonbildung ist auch bei anderen aromatischen Chlorphosphinen beobachtet worden.

Experimenteller Theil.

Einwirkung von Phosphorchlorür auf Aethylbenzol und einige andere aromatische Verbindungen unter dem Einfluss von Aluminiumchlorid.

Das zu vorliegendem Versuch angewandte Aethylbenzol wurde nach den Angaben von J. Schramm[1] durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Benzol und Aethylbromid gewonnen. Nach mehrmaligem Fractioniren wurde ein reines Präparat vom Siedepunkt 134° C. erhalten.

150 g desselben wurden mit 200 g Phosphortrichlorid und 30 g Aluminiumchlorid[2] nach der von A. Michaelis[3] und Paneck angegebenen allgemeinen Methode zur Darstellung der Homologen des Phosphenylchlorids 30 Stunden in einem etwa das vierfache Volumen haltenden Kolben am Rückflusskühler erhitzt. Der Kühler war oben zur Abhaltung von Luftfeuchtigkeit durch einen Stopfer geschlossen, durch den ein Chlorcalicumrohr hindurchging. Sofort beim Zusammenbringen der Agentien trat eine schwache Erwärmung unter geringer Salzsäure-

[1] Ber. d. D. chem. Ges. 24, 1833.

[2] Frisch bereitet aus metallischem Aluminium und Salzsäuregas.

[3] Annalen 212, 206.

entwickelung ein. Anfangs wurde das Gemisch nur bei schwacher Flamme im Sandbade erhitzt: es fand hierbei starke Gasentwicklung statt, welche bei längerem, auch stärkerem Erhitzen allmählich nur noch stossweise vor sich ging, zuletzt ganz aufhörte.

Das Aluminiumchlorid war schon nach kurzer Zeit in Lösung gegangen und die anfangs helle, dünne Flüssigkeit hatte eine gelbe, später rothbraune Farbe angenommen und zeigte ölige Consistenz.

Bei einigen dieser so angesetzten Synthesen trat nach längerem Einwirken eine Schichtenbildung ein, und zwar bemerkte man eine obere leichter flüssige hellgelbe Schicht und eine untere dunkelbraune ölige. Diese Schichtenbildung hängt wahrscheinlich mit dem in älterem Phosphorchlorür stets vorhandenen Gehalt an phosphoriger Säure zusammen[1].

Nach Beendigung der Einwirkung wurde zu dem halb erkalteten Kolbeninhalte etwa das doppelte Volumen niedrig siedenden, bis 65° C. übergehenden Petroläthers hinzugegeben, das Ganze gut durchgeschüttelt, einige Minuten schwach erwärmt und dann ca. 12 Stunden, nur lose verschlossen, bei Seite gestellt.

Hierbei ging, wo Schichtenbildung eingetreten war, die obere Schicht in Lösung, wo eine solche vorher nicht vorhanden war, löste sich ein Theil des Reactionsproductes unter Ausscheidung einer unteren öligen rothbraunen Flüssigkeit. Die ätherische Lösung enthielt das gebildete Aethylbenzolchlorphosphin neben unverändertem Aethylbenzol und Phosphorchlorür, die untere Schicht neben Aluminiumchlorid Doppelverbindungen des Aluminiumchlorids und Aethylbenzolchlorphosphins, sowie des Aluminiumchlorids und Diäthylbenzolchlorphosphins. Ueber die in diesem Rückstande gefundenen Producte berichte ich an anderer Stelle.

[1] Liebig's Annal. d. Chem. 212, 212.

Der Petroläther-Auszug wurde von der unteren öligen Masse decantirt, die letztere noch einige Male mit geringen Mengen Petroläther behandelt, und die vereinigten ätherischen Flüssigkeiten ein bis zwei Tage in einem Scheidetrichter bei Seite gestellt. Hierbei schied sich der Rest des suspendirt gehaltenen Aluminiumchlorids aus und wurde sorgfältig von der ätherischen Lösung getrennt. Letztere wurde durch Destillation aus dem Dampfbade von Petroläther befreit und dann im Kohlensäurestrom fractionirt. In dem von 200°—270° C. übergehenden Destillat war hauptsächlich Aethylbenzolchlorphosphin vorhanden.

Die Ausbeute betrug auf 150 g angewandten Aethylbenzols 50 bis 60 g rohen resp. 40 bis 50 g reinen Aethylbenzolchlorphosphins.

Die sorgfältige Trennung des Aluminiumchlorids von dem ätherischen Auszuge ist deshalb nothwendig, weil dasselbe beim Fractioniren mit dem Chlorphosphin eine gallerartige Verbindung eingeht, welche sich nicht ohne Zersetzung destilliren lässt. Es würde dadurch also ein Verlust an Ausbeute eintreten.

Die bei Aethylbenzol zur Darstellung des aromatischen Phosphorchlorürs angewandte Methode wurde auch bei anderen Verbindungen unter denselben Bedingungen versucht. Während jedoch diese Methode bei vielen Derivaten des Benzols, in welchen ein oder mehrere H-Atome durch Alkyle ersetzt sind, mit Erfolg angewendet wurde, während ferner durch dasselbe Aluminiumverfahren Dimethylanilin- und Diäthylanilinchlorphosphin von Michaelis[1] und Schenk und augenblicklich im hiesigen Universitäts-Laboratorium Monochlorphenylchlorphosphin von Maecker, sowie Monobromphenylchlorphosphin von Gundermann dargestellt wurden, konnte bei Versuchen, welche ich mit den in Folgendem angeführten Verbindungen auf gleiche Weise anstellte, eine Einführung des PCl_2-Restes in den

[1] Annal. 260, 1.

betreffenden Körper nicht constatirt werden, obwohl überall lebhafte Salzsäureentwicklung eingetreten war.

Jodbenzol zeigte nach einiger Zeit Jod-Ausscheidung, der grösste Theil jedoch konnte zurückgewonnen werden.

Benzonitril ergab ebenfalls nicht die gewünschte Phosphorverbindung. Versuche, dieselbe zu erhalten, indem statt des Aluminiumchlorids geschmolzenes Chlorzink angewandt wurde, ergaben ebenfalls ein negatives Resultat, es wurde nur Ausgangsmaterial zurück erhalten.

Ebenso verhielt sich Paradichlorbenzol bei der mit Aluminiumchlorid angesetzten Synthese, trotzdem hierbei sogar Schichtenbildung eingetreten war.

Bei Benzalchlorid trat schon nach einiger Zeit Verkohlung ein.

Azobenzol, welches sich im Phosphorchlorür auflöste, zeigte nach etwa 3 Stunden Verharzung: auch hier wurde ein grosser Theil des Azobenzols wiedergewonnen.

Aethylbenzolchlorphosphin.

$C_8 H_9 PCl_2$.

Das bei 200° bis 270° C. übergehende rohe Aethylbenzolchlorphosphin wurde mehrere Male der fractionirten Destillation unterworfen. Hierbei wurde eine bei 250° bis 252° C. übergehende Hauptmenge erhalten, welche zur Bestimmung der chemischen und physikalischen Eigenschaften des Chlorphosphins benutzt wurde.

Eine Chlorbestimmung dieses Körpers wurde in der Weise ausgeführt, dass derselbe mit aus Natriummetall selbst bereiteter Natronlauge in einem mit gut schliessendem Glasstopfen versehenen Glasgefässe zersetzt wurde. Es ergaben:

I. 0,3888 g Substanz = 0,5328 AgCl = 0,1318 Cl.
II. 0,4477 g Substanz = 0,6139 AgCl = 0,1518 Cl.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_8 H_9 PCl_2$	I.	II.
Cl . . . 34,30 %	33,90	33,92 %.

Das Aethylbenzolchlorphosphin ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche an der Luft schwach raucht und einen stechenden Geruch besitzt. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 17° C. 1,227. Bei längerem Stehen am Licht färbt es sich gelb; einige Tropfen auf einem Uhrglase an der Luft erstarren nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse, welche hauptsächlich aus der entsprechenden phosphinigen Säure besteht.

In wasserfreiem Aether, Petroläther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist das Aethylbenzolchlorphosphin klar löslich. Mit Wasser oder Alkohol tritt unter ziemlich heftiger Reaction Bildung von äthylbenzolphosphiniger Säure und Salzsäure resp. Aethylchlorid ein.

$$C_8H_9PCl_2 + 2\,H_2O = C_8H_9PO_2H_2 + 2\,HCl$$
$$C_8H_9PCl_2 + 2\,C_2H_5(OH) = C_8H_9PO_2H_2 + 2\,C_2H_5Cl.$$

Aethylbenzoltetrachlorphosphin.

$C_8H_9PCl_4$.

Das Aethylbenzoltetrachlorphosphin, eine dem Phosphorpentachlorid analoge Verbindung entsteht, durch directe Addition von 2 Cl-Atomen zu Aethylbenzolchlorphosphin.

Zu diesem Zwecke wurde ein langsamer Strom gut getrockneten Chlorgases in ein Kölbchen geleitet, welches eine gewogene Menge des letztgenannten Körpers enthielt. Das Gaseinleitungsrohr war etwas oberhalb der Flüssigkeit angebracht, um einer Verstopfung desselben durch die sich bildende Krystallmasse vorzubeugen. Da die Reaction unter starker Erwärmung vor sich geht, so war es nothwendig, nur möglichst geringe Mengen des Ausgangsmaterials (20 bis 30 g) in Arbeit zu nehmen und die Vorlage mit Eiswasser sorgfältig zu kühlen. Eine starke Erhitzung würde theilweise Zersetzung der Reactionsmasse herbeiführen und somit die Ausbeute beeinträchtigen.

Das Chlor wurde begierig absorbirt, und es schieden sich an den Wandungen des Kölbchens fest anhaftende, gelbweisse Krystalle ab. Unter öfterem Um-

schütteln und Durcharbeiten mit einem Glasstabe der nun allmählich krystallinisch erstarrenden Masse wurde das Chloriren so lange fortgesetzt, bis von dem Kolbeninhalt nichts mehr aufgenommen wurde.

24 g des angewandten Materials ergaben, im Chlorstrome gewogen, eine Gewichtszunahme von 8,6 g; die theoretische Zunahme, nach der Formel $C_8H_9PCl_2+Cl_2$ berechnet, würde 8,23 g betragen.

Die Zusammensetzung der Verbindung ist hierdurch hinlänglich festgestellt.

Das Aethylbenzoltetrachlorphosphin bildet eine weisse, krystallinische, äusserst hygroskopische Masse mit schwach grünlich gelbem Schimmer. Es schmilzt bei etwa 51° zu einer klaren gelblich öligen Flüssigkeit.

Mit Wasser zersetzt es sich unter sehr starker Erwärmung, zuerst ein schweres, in Wasser untersinkendes Oel, Aethylbenzoloxychlorphosphin, bildend, welches sehr langsam in der Kälte, beim Erwärmen auf dem Dampfbade bereits nach einigen Stunden in die Aethylbenzolphosphinsäure übergeht. Der Vorgang wird durch folgende Gleichungen veranschaulicht:

$$C_8H_9PCl_4+H_2O=C_8H_9POCl_2+2\,HCl$$
$$C_8H_9PCl_4+3\,H_2O=C_8H_9PO_3H_2+4\,HCl.$$

Aethylbenzoloxychlorphosphin.

$C_8H_9POCl_2$.

Dieser dem Phosphoroxychlorid entsprechende Körper bildet sich, wie vorher gezeigt, als intermediäres Product bei der Darstellung der Aethylbenzolphosphinsäure aus dem Tetrachlorphosphin.

Zur Gewinnung einer reinen Verbindung lässt man auf das Tetrachlorphosphin trockene schweflige Säure einwirken und entfernt das als Nebenproduct entstehende Thionylchlorid durch fractionirte Destillation.

$$C_8H_9PCl_4+SO_2=C_8H_9POCl_2+SOCl_2.$$

Bei der auf diese Weise ausgeführten Einwirkung zerfloss das Tetrachlorphosphin unter grosser Temperaturerhöhung zu einer gelben Flüssigkeit. In etwa 10 Minuten war die Reaction beendigt. Beim Fractioniren des erhaltenen Productes ging zunächst bei 80° C. Thionylchlorid über, dann stieg das Thermometer rasch auf 284° C, und es destillirte unter stetem Steigen der Quecksilbersäule bis 310° C. eine gelblich gefärbte ölige Flüssigkeit über, in welcher das Oxychlorphosphin enthalten sein musste. Diese wurde noch mehrere Male der fractionirten Destillation unterworfen und schliesslich eine bei 294° C. übergehende farblose reine Verbindung erhalten.

Im Destillationskolben war eine dunkele Masse zurückgeblieben, aus welcher nach Zersetzung mit Wasser Aethylbenzolphosphinsäure gewonnen wurde.

0,7552 g der Verbindung ergaben bei der Chlorbestimmung, welche auf die bei Aethylbenzolchlorphosphin beschriebene Weise ausgeführt wurde,

$$0{,}9687\ AgCl = 0{,}2396\ Cl.$$

Berechnet für: $C_8H_9POCl_2$	Gefunden:
Cl . . . 31,84 %	. . . . . 31,73 %.

Das Aethylbenzoloxychlorphosphin ist eine farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch. Das specifische Gewicht beträgt bei 16° C. 1,290. Bei längerem Stehen an der Luft geht es in die Phosphinsäure über.

Aethylbenzolphosphinige Säure.

$C_8H_9PO_2H_2$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde völlig reines Aethylbenzolphosphorchlorür (-chlorphosphin) verwendet. Dasselbe wurde in kleinen Portionen zu einem grossen Ueberschuss von Wasser hinzugegeben; es schied sich hierbei die Säure als schwach gelbliches dickes Oel am Boden aus. Die Einwirkung fand unter lebhafter Wärmeentwicklung und unter Entweichen von Salzsäure statt.

Gleichzeitig trat ein kräftiger, phosphinartiger Geruch auf, während im Dunkeln phosphorrescirende Erscheinungen wahrgenommen werden konnten.

Durch mehrmaliges Abdampfen der öfter mit Wasser aufgenommenen öligen Flüssigkeit wurde die Salzsäure völlig entfernt. Der ölige Rückstand erstarrte nach einiger Zeit in der Kälte zu einer strahlig krystallinischen Masse, welche jedoch schon bei Stubentemperatur zerfloss und auch durch Abpressen von den anhaftenden Schmieren nicht befreit werden konnte.

Es musste deshalb versucht werden, durch Darstellung eines Salzes aus letzterem eine reine Säure zu gewinnen.

Zu diesem Zwecke wurde die in Wasser suspendirte Säure mit Ammoniak neutralisirt und die erhaltene Lösung zur Krystallisation eingedampft. Es schieden sich quadratische Blättchen von äthylbenzolphosphinigsaurem Ammonium aus, welche durch Umkrystallisiren und Auswaschen mit Aether völlig rein erhalten wurden.

Das Salz wurde nun in Wasser gelöst, mit Salzsäure in geringem Ueberschuss versetzt und der sich abscheidende, weisse halbflüssige Bodensatz durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether von der Chlorammonium haltenden Flüssigkeit getrennt. Die in Lösung gegangene Säure wurde nach dem Abdestilliren des Aethers öfters mit Wasser auf dem Dampfbade zur Entfernung der Salzsäure eingedampft und darauf in wasserfreiem Aether gelöst. Hierbei blieben die noch verunreinigenden Spuren von Chlorammonium zurück. Aus dieser Lösung wurde die Verbindung in weissen Krystallen erhalten, welche, auf Thonplatten getrocknet, einen Schmelzpunkt von 46° bis 51° C. zeigten und, aus heissem Wasser umkrystallisirt, kleine weisse Nädelchen vom Schmelzpunkte 63° bis 64° C. bildeten. Die Analyse der mit gepulvertem chromsauren Blei gemischten Substanz ergab folgende Resultate:

I. 0,2222 g Substanz lieferten

0,1339 H_2O = 0,0149 H und 0,4592 CO_2 = 0,1252 C.

II. 0,1902 g Substanz lieferten
0,1161 H_2O = 0,0129 H und 0,3928 CO_2 = 0,1071 C.

	Berechnet für:	Gefunden:	
	$C_8H_9PO_2H_2$	I.	II.
C	56,47 %	56,35 %	56,31 %
H	6,47 %	6,70 %	6,78 %.

Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt also bedeutend niedriger als der der bei 104°—105° C. schmelzenden p-tolylphosphinigen Säure[1]. Es scheint somit bei diesen Verbindungen mit Zunahme der Länge der Seitenketten der Schmelzpunkt sich zu erniedrigen.

Die von Meyer dargestellte cumylphosphinige Säure z. B. konnte bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt nicht mehr fest erhalten werden.

Die äthylbenzolphosphinige Säure ist einbasisch; sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in heissem, fast unlöslich in kaltem Wasser. Sie schmilzt auf dem Dampfbade zu einer schwach gelben, klaren, öligen Flüssigkeit; bei höherem Erhitzen zersetzt sie sich jedoch unter Bildung von Aethylbenzolphosphinsäure und Aethylbenzolphosphin. Letzteres wird auf diese Weise, wie ich später zeigen werde, direct gewonnen.

Mit Phenylhydrazin bildet die Säure unter Addition ein gut krystallisirendes Salz, welches schon in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich ist. Auch hierdurch unterscheidet sie sich von der p-tolylphosphinigen Säure, welche mit Phenylhydrazin eine in Wasser sehr schwer lösliche Verbindung[2] eingeht.

Silbernitrat wird schon in der Kälte nach einigen Augenblicken reducirt.

Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt sofortige weisse Ausscheidung, welche in der Kälte nach einigem Stehen, beim Erhitzen sofort zu metallischem Quecksilber reducirt wird.

[1] Ann. 212, 219.

[2] Michaelis und Oster: Annal. 270, 134.

Quecksilberchlorid wird in der Kälte bei längerem Einwirken, in der Wärme sofort zu Calomel reducirt.

Eisenchlorid erzeugt einen weissen körnigen Niederschlag.

Aethylbenzolphosphinigsaures Phenylhydrazin.

$C_8H_9.PO_2H.NH_3—NH.C_6H_5$.

Die äthylbenzolphosphinige Säure wurde in wenig heissem Wasser suspendirt und mit Phenylhydrazin möglichst genau neutralisirt. Beim Erkalten schied sich das äthylbenzolphosphinigsaure Phenylhydrazin krystallinisch aus. Dasselbe wurde zur Entfernung etwaigen überschüssigen Phenylhydrazins mit Aether nachgewaschen und mehrere Male aus Wasser umkrystallisirt, darauf möglichst schnell auf Thonplatten über Chlorcalcium getrocknet.

Das Salz bildet kleine, seidenglänzende, gelblich weisse Blättchen, welche bei 133° C. schmelzen.

I. 0,0678 g Substanz ergaben bei 14° C. und 772 mm Barometerstand 5,75 ccm N = 0,00687 g N.

II. 0,2036 g Substanz ergaben bei 14° C. und 761 mm Barometerstand 17,9 ccm N = 0,0211 g N.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_8H_9PO_2H.NH_3—NHC_6H_5$	I.	II.
N . . 10,07 %	10,14 %	10,35 %.

Die Verbindung nimmt an feuchter Luft, sowie in wässriger Lösung sehr bald eine gelbe, später braune Farbe an, welche durch Auswaschen mit Aether wieder verschwindet. Sie ist in Wasser und Alkohol relativ leicht löslich, unlöslich in Aether. Fehling'sche Lösung wird schon in der Kälte nach einigem Stehen reducirt.

Aethylbenzolphosphinigsaures Ammonium.

$C_8H_9PO_2H.NH_4$.

Dieses Salz wurde auf die unter „Aethylbenzolphosphinige Säure" beschriebene Weise dargestellt.

Es bildet seidenglänzende, quadratische Blättchen, welche an der Luft beständig sind, sich in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht lösen.

0,2574 g Substanz ergaben bei 12° C. und 766 mm Barometerstand 15,9 ccm = 0,01903 g N.

Berechnet für: $C_8H_9PO_2H.NH_4$	Gefunden:
N . . . 7,48 %	7,39 %.

Aethylbenzolphosphinigsaures Baryum.

$[C_8H_9PO_2H]_2Ba + H_2O$.

Die äthylbenzolphosphinige Säure wurde in einer wässrigen Lösung von Aetzbaryt gelöst, der Ueberschuss von Aetzbaryt durch Einleiten von Kohlensäure beseitigt, und die vom kohlensauren Baryum abfiltrirte Lösung des äthylbenzolphosphinigsauren Baryums auf dem Dampfbade zur Krystallisation eingedampft. Es schied sich ein krystallinisches Pulver aus, welches auf der Saugpumpe und durch schnelles Abpressen zwischen Fliesspapier von der anhaftenden Mutterlauge befreit wurde.

Es bildet ein seidenglänzendes weisses krystallinisches Pulver, welches sehr leicht in Wasser löslich ist und an der Luft leicht verwittert.

I. 0,4737 g Substanz ergaben, 2 Stunden bei 110° C und 1 Stunde bei 165° C. im Luftbade erhitzt, 0,0181 Gewichtsverlust.

II. 0,4737 g Substanz ergaben 0,2215 $BaSO_4$ = 0,1302 Ba.

Berechnet für: $[C_8H_9PO_2H]_2Ba + H_2O$	I.	II.
H_2O . . . 3,65 %	3,82 %	—
Ba . . . 27,79 %	—	27,49 %.

Aethylbenzolphosphinigsaures Calcium.

$[C_8H_9PO_2H]_2Ca$.

Eine Lösung von äthylbenzolphosphinigsaurem Ammonium wurde mit Chlorcalciumlösung versetzt. Es

fiel sofort ein weisser Niederschlag von äthylbenzolphosphinigsaurem Calcium, welcher mit möglichst wenig Wasser ausgewaschen und auf Thonplatten über Schwefelsäure getrocknet wurde. Das Kalksalz ist ein weisses, auch unter der Lupe amorph scheinendes Pulver, welches in Wasser nur in Spuren löslich ist, sich jedoch bei Zusatz von Salpetersäure in der Wärme klar auflöst.

0,5936 g Substanz ergaben 0,2067 $CaSO_4$ = 0,0608 Ca.

	Berechnet für: $[C_8H_9PO_2H]_2Ca$.	Gefunden:
Ca	10,58 %	10,24 %.

Aethylbenzolphosphinigsaures Kupfer.

$[C_8H_9PO_2H]_2Cu$.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde zu einer Lösung von äthylbenzolphosphinigsaurem Ammonium Kupfersulfatlösung hinzugefügt. Es entstand sofort ein blaugrüner krystallinischer Niederschlag äthylbenzolphosphinigsauren Kupfers. Derselbe wurde mit wenig Wasser nachgewaschen und auf Thonplatten über Schwefelsäure getrocknet.

Das Salz bildet ein blaugrünes krystallinisches Pulver, welches sich bei etwa 140° C. zersetzt. Es ist in Wasser nur in Spuren löslich und scheidet sich beim Verdunsten dieser Lösung an der Luft in bläulich grünen Nadeln aus.

Um zu erforschen, ob unter dem reducirenden Einfluss der äthylbenzolphosphinigen Säure sich ein Kupferoxydulsalz gebildet hatte, wurde eine wässrige Lösung des Salzes mit etwas Natronlauge versetzt, es entstand jedoch ein rein blauer Niederschlag von Cuprihydroxyd.

0,5659 g der Substanz ergaben, in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, 0,1108 CuO = 0,0884 Cu.

	Berechnet für: $[C_8H_9PO_2H]_2Cu$.	Gefunden:
Cu	15,71 %	15,61 %.

Aethylbenzolphosphinsäure.

$C_8 H_9 PO_3 H_2$.

Die Aethylbenzolphosphinsäure erhält man, wie vorher gezeigt, aus dem Tetrachlorphosphin durch Zersetzung mit Wasser.

Da jedoch durch nebenher auftretende Zersetzungserscheinungen die Ausbeute beeinträchtigt wird, so ist es vortheilhaft, vorher durch Einwirkung schwefliger Säure das Oxychlorphosphin darzustellen, dieses dann ohne Rücksicht auf das als Nebenprodruct entstehende Thionylchlorid mit Wasser zu zersetzen und dann zur Ueberführung in die Säure mehrere Stunden auf dem Dampfbade zu erwärmen.

Die auf diese Weise dargestellte Säure schied sich in verfilzten büschligen Nadeln aus und wurde aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt. Darauf wurde sie mehrere Tage in einem evacuirten Exsiccator über Aetzkalk zur Entfernung der Salzsäure bei Seite gestellt. Sie bildet reine weisse, glänzende verfilzte büschlige Nadeln, welche bei 164° zu einem klaren gelben Oele schmelzen.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,2653 g der mit gepulvertem chromsauren Blei gemischten Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,1408 H_2O = 0,0156 H und 0,4997 CO_2 = 0,1363 C.

II. 0,1965 g Substanz, mit Brom und Wasser 5 Stunden auf 180° erhitzt, gaben 0,1148 $P_2O_7Mg_2$ = 0,0321 P.

	Berechnet für: $C_8 H_9 PO_3 H_2$.	Gefunden: I.	II.
C	51,61 %	51,38 %	—
H	5,91 %	5,88 %	—
P	16,67 %	—	16,34 %

Die erhaltene Säure ist leicht in Alkohol, Aether und heissem Wasser, etwas schwerer in kaltem Wasser löslich. In Schwefelkohlenstoff löst sie sich auch beim Erwärmen nur in Spuren auf; in Benzol ist sie unlöslich.

Während die Säure aus ihrer wässrigen Lösung nur schlecht krystallisirt, wird sie durch Zusatz von Salzsäure sehr schön krystallinisch ausgeschieden; im Ueberschuss concentrirter Salzsäure löst sie sich auf.

Mit Brom und Wasser im geschlossenen Rohr erhitzt, spaltet sie ihren Phosphorsäure-Rest ab unter gleichzeitiger Bildung eines bromirten Kohlenwasserstoffes.

Desgleichen tritt bei trockener Destillation der Säure eine Spaltung in Aethylbenzol und Metaphosphorsäure ein.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} C_2H_5 \\ PO_3H_2 \end{matrix} = C_6H_5C_2H_5 + HPO_3.$$

Die Aethylbenzolphosphinsäure ist zweibasisch und vermag neben den neutralen und sauren Salzen noch übersaure zu bilden.

Neutralisirt man Phosphinsäurelösung mit Ammoniak, so erhält man beim Verdunsten an der Luft ein sehr schlecht krystallisirendes Ammoniumsalz von saurer Reaction; es war somit das neutrale Salz in ein saures übergegangen. Einen gleich schlecht krystallisirenden, sehr hygroskopischen Körper bildet das neutrale Kaliumsalz der Säure.

Saures äthylbenzolphosphinsaures Phenylhydrazin.

$C_8H_9.PO_3H.NH_3—NH.C_6H_5.$

Eine Lösung von Aethylbenzolphosphinsäure wurde mit überschüssigem Phenylhydrazin versetzt und im Dampfbade concentrirt. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden auf Thonplatten über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet, darauf mit Aether nachgewaschen und aus Wasser umkrystallisirt.

Das erhaltene Salz bildet glänzend weisse Blättchen, welche in Wasser wie in Alkohol schwerer löslich sind als das entsprechende phosphinigsaure Phenylhydrazin. Der Schmelzpunkt liegt bei 169° C. und bewirkt starkes Aufblähen der geschmolzenen Masse.

Fehling'sche Lösung wird schon in der Kälte nach einigen Augenblicken reducirt.

0,2318 g der angewandten Substanz lieferten bei 13° C. und 745 mm Barometerstand 19,5 ccm = 0,02258 g N.

	Berechnet für:	Gefunden:
	$C_8H_9.PO_3H.NH_3—NH.C_6H_5$	
N	9,52%	9,74%.

Es verhält sich somit die Aethylbenzolphosphinsäure gegen Phenylhydrazin ganz ebenso wie gegen Ammoniak; auch hier wird, trotz des im Ueberschuss angewandten Phenylhydrazins, ein saures Salz gebildet.

Aethylbenzolphosphinsaures Baryum.

$C_8H_9.PO_3Ba + 3H_2O$.

Dieses Salz wurde in der Weise dargestellt, dass zu einer ammoniakalischen Lösung von Aethylbenzolphosphinsäure eine mit Ammoniak versetzte Chlorbaryumlösung hinzugefügt wurde. Während in der Kälte auch nach längerem Stehen kein Niederschlag erfolgte, fielen beim Erhitzen sofort weisse Nadeln büschelförmig nieder. Diese wurden auf der Luftpumpe abgesogen, zur Entfernung überschüssigen Chlorbaryums noch mehrere Male mit Wasser gekocht, von der heissen Mutterlauge abfiltrirt und schnell auf Thonplatten getrocknet.

Das äthylbenzolphosphinsaure Baryum bildet seidenglänzende, weisse Nadeln, welche in heissem Wasser schwerer löslich sind als in kaltem. Es krystallisirt mit 3 Mol. Krystallwasser.

I. 0,3490 g Substanz ergaben, eine Stunde bei 160° und ½ Stunde bei 185° getrocknet, 0,0486 Gewichtsverlust.

II. 0,3490 g Substanz ergaben 0,2155 $BaSO_4$ = 0,1267 Ba.

	Berechnet für: $C_8H_9PO_3Ba + 3H_2O$	Gefunden: I.	II.
H_2O	14,40%	13,93%	
Ba	36,53%	——	36,31%.

Aethylbenzolphosphinsaures Kupfer.

$C_8H_9PO_3Cu + H_2O$.

Zur Gewinnung dieses Salzes wurde Aethylbenzolphosphinsäurelösung mit Aetzkali genau neutralisirt und Kupfersulfatlösung hinzugefügt. Es entstand ein weisslich grüner krystallinischer Niederschlag, welcher auf Thonplatten an der Luft getrocknet wurde.

Das äthylbenzolphosphinsaure Kupfer bildet ein weisslich grünes krystallinisches Pulver mit 1 Mol. Krystallwassergehalt. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich. Beim Erhitzen ist es weit beständiger wie das enstprechende phosphinigsaure Salz; es nimmt dabei eine intensiv grüne Färbung an. Das sämmtliche Krystallwasser verliert es erst bei 165° C.

I. 0,8953 g Substanz lieferten 0,2630 Cu_2S = 0,2098 Cu.

II. 0,4139 g der bei 165° C. getrockneten Substanz zeigten einen Gewichtsverlust von 0,0291 g.

III. 0,3225 g der bei 195° C. getrockneten Substanz ergaben einen Gewichtsverlust von 0,0229 g.

	Berechnet für:	Gefunden:		
	$C_8H_9PO_3Cu + H_2O$	I.	II.	III.
Cu	23,77%	23,44%		
H_2O	6,80%	——	7,03%.	7,10%.

Aethylbenzolphosphinsaures Silber.

$C_8H_9PO_3Ag_2$.

Aethylbenzolphosphinsäure wurde in verdünntem Ammoniak gelöst, diese Lösung mit Silbernitrat versetzt und verdünnte Salpetersäure bis zur völlig neutralen Reaction hinzugefügt. Es entstand ein weisser krystallinischer Niederschlag, welcher im Dunkeln auf Thonplatten über Schwefelsäure getrocknet wurde.

Das äthylbenzolphosphinsaure Silber bildet ein weisses krystallinisches Pulver, welches in Wasser schwer löslich ist, dagegen sich bei Zusatz von Ammoniak oder Salpetersäure leicht auflöst. In Alkohol und Aether ist es un-

löslich. Das Salz ist äusserst lichtempfindlich und nimmt sehr bald dunkle Färbung an.

0,2693 g der angewandten Substanz lieferten 0,1911 Ag Cl = 0,1438 g Ag.

	Berechnet für: $C_8H_9PO_3Ag_2$	Gefunden:
Ag	54,00 %	53,41 %

Uebersaures äthylbenzolphosphinsaures Kalium.

$C_8H_9PO_3HK, C_8H_9PO_3H_2$.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde zu einer mit Aetzkali genau neutralisirten Lösung von Aethylbenzolphosphinsäure eine Lösung freier Aethylbenzolphosphinsäure hinzugefügt. Es bildete sich ein krystallinischer Niederschlag, der aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde. Die enstandene Verbindung erwies sich als das übersaure Kaliumsalz der Aethylbenzolphosphinsäure. Sie krystallisirt in weissen nadelförmigen Drusen.

0,4385 g Substanz ergaben 0,2634 $PtCl_4$ 2 KCl = 0,04236 K.

	Berechnet für: $C_8H_9PO_3HK, C_8H_9PO_3H_2$	Gefunden:
K	9,51 %	9,66 %

Phosphinoäthylbenzol

(Aethylbenzolphosphinsäureanhydrid)

$C_8H_9PO_2$.

Diese Verbindung entspricht in ihrer Zusammensetzung und in ihren Eigenschaften dem Phosphorpentoxyd. Sie bildet sich durch Einwirkung berechneter Mengen des Aethylbenzoloxychlorphosphins auf die Aethylbenzolphosphinsäure.

$$C_8H_9POCl_2 + C_8H_9PO_3H_2 = 2\,C_8H_9PO_2 + 2\,HCl.$$

Bei der Darstellung dieser Verbindung ist vor Allem darauf zu achten, dass nur völlig wasserfreies Material in

Arbeit genommen und jeder Zutritt von Feuchtigkeit ausgeschlossen wird.

Es wurden 1,86 g Aethylbenzolphosphinsäure mit etwa der fünffachen Menge Benzol übergossen und 2,23 g Aethylbenzoloxychlorphosphin hinzugefügt. Während letzteres in Benzol sich auflöste, wurde die Phosphinsäure in der Kälte nicht angegriffen. Das Ganze wurde nun auf dem Dampfbade am Rückflusskühler, der oben mit einem Chlorcalciumrohr versehen war, erhitzt. Hierbei fingen schon bei schwachem Erwärmen die Agentien an auf einander einzuwirken; die Aethylbenzolphosphinsäure ging unter Salzsäureentwicklung in Lösung, und die Flüssigkeit nahm ein gelbes öliges Aussehen an. Nach etwa einer Stunde hatte die Gasentwicklung aufgehört; das Kölbchen wurde nun mit einem Chlorcalciumrohr gut verschlossen und zum Erkalten bei Seite gestellt. Da keine Ausscheidung eintrat, wurde das Benzol im Vacuum auf dem Dampfbade abdestillirt und die zurück bleibende dicke, ölige Masse mit Petroläther (bis 65° siedend) behandelt. Der Rückstand wurde hierdurch zwar zähe, jedoch gelang es weder durch Reiben mit einem Glasstabe, noch durch längeres Stehenlassen in der Kälte, noch auch durch Erhitzen auf 120° im Chlorcalciumbade eine feste Verbindung zu erhalten. Auch erwies sich dieselbe noch stark chlorhaltig. Versuche, durch öfteres Abspülen und Erwärmen mit Petroläther den Rückstand fest und chlorfrei zu erhalten, misslangen ebenfalls.

Die Masse wurde nun mit Aether am Rückflusskühler erwärmt; sie löste sich hierin mit Hinterlassung eines geringen schmierigen Antheils auf, wurde von letzterem durch schnelles Abgiessen getrennt und durch Destillation vom Aether befreit. Es restirte ein gelber, colophoniumähnlicher Rückstand, welcher mit Petroläther übergossen und mit einem Glasstabe gerieben wurde. Es bildeten sich weisse, fest an den Wandungen haftende Kryställchen, welche im evacuirten Exiccator neben Phosphorsäure-

anhydrid und Schwefelsäure über Paraffin noch mehrere Tage bei Seite gestellt wurden, um auch die letzten Spuren anhaftenden Petroläthers zu beseitigen.

0,1745 g der mit chromsaurem Blei gemischten Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,0846 H_2O = 0,0094 H und 0,3649 CO_2 = 0,0995 C.

	Berechnet für: $C_8H_9PO_2$	Gefunden:
C	57,14%	57,02%
H	5,36%	5,39%.

Das Phosphinoäthylbenzol bildet kleine weisse Krystalle, welche in Aether und Benzol beim Erwärmen leicht löslich, in Petroläther unlöslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 68° C.

An der Luft zieht die Verbindung zuerst begierig Wasser an, nimmt jedoch dann auch bei längerem Stehen in einem mit Wasserdampf gesättigten Raum nur etwa die Hälfte der zur Bildung der entsprechenden Phosphinsäure nöthigen Menge auf und setzt sich erst bei längerem Kochen mit Wasser zu derselben um. Bei den angestellten Versuchen erhielt ich folgende Resultate.

0,2111 g der Substanz ergaben:

1) an der Luft in 2 Stunden eine Zunahme von 0,0068 = 3,22% H_2O,

2) an der Luft in 16 Stunden eine Zunahme von 0,0082 = 3,88% H_2O,

3) nach weiteren 24 Stunden neben einer Schale mit Wasser unter einer Glasglocke eine Zunahme von 0,0104 = 4,93% H_2O,

4) darauf mit Wasser übergossen und im Dampfbade verdunstet eine Zunahme von 0,0217 = 10,28% H_2O.

Die entstandenen Krystalle zeigten den Schmelzpunkt der Aethylbenzolphosphinsäure. Die zur Bildung der letzteren theoretische Zunahme beträgt 10,71%.

Unter Wasser bläht sich das Phosphinoäthylbenzol zuerst auf, schmilzt dann bei schwachem Erwärmen zu

einem klaren, gelblichen Oel und löst sich schliesslich bei längerem Erhitzen auf.

Diäthylbenzolphosphinsäure.

$(C_8H_9)_2PO.OH$.

Schon von Rothe[1] ist bei der Darstellung des Pseudocumylchlorphosphins durch die Aluminiumreaction aus dem Aluminiumrückstande eine Dipseudocumylphosphinsäure isolirt worden, während aus dem analogen Rückstande des Tolylchorphosphins nur die monotolylphosphinige Säure erhalten werden konnte.

Um nun die bei der Darstellung des Aethylbenzolchlorphosphins zurückgebliebene braune, ölige Masse zu untersuchen, wurde dieselbe mit Wasser zersetzt. Unter lebhafter Erwärmung und heftiger Salzsäureentwicklung bildete sich ein zähes, gelbbraunes Harz, welches mit starker Ammoniaklösung auf dem Dampfbade extrahirt wurde. Hierbei blieb das Aluminium als Aluminiumhydroxyd zurück. Die klare Lösung wurde zur Beseitigung überschüssigen Ammoniaks eingedampft, das zurückbleibende Oel mit Aether gewaschen und darauf mit Salzsäure zersetzt. Die ausgeschiedene Säure wurde mit Aether aufgenommen und, nachdem letzterer abdestillirt war, abermals in Ammoniak gelöst. Diese Lösung wurde dann wie vorher behandelt und das Verfahren noch einige Male wiederholt, in der Hoffnung, auf diese Weise ein reines äthylbenzolphosphinigsaures Ammonium zu erhalten und hieraus die Säure gewinnen zu können.

Der Rückstand behielt jedoch seine ölige Consistenz; eine wässrige Lösung, mit Silbernitrat versetzt, zeigte theilweise Reduction des letzteren, wodurch die Anwesenheit phosphiniger Säure constatirt wurde.

Es wurde nun versucht, durch Darstellung des Kupfersalzes eine reine Verbindung zu erhalten.

---

[1] Rothe, Inaugural-Dissertation. Rostock 1893.

Zu diesem Zwecke wurde der Rückstand unter Zusatz von Ammoniak bis zur neutralen Reaction in Wasser gelöst und Kupfersulfatlösung hinzugefügt. Es fiel ein krystallinischer Niederschlag, der beim Behandeln mit Aether zum grossen Theil in Lösung ging.

Der nicht in Lösung gegangene Theil bestand wahrscheinlich aus äthylbenzolphosphinigsaurem Kupfer. Eine Verarbeitung desselben zur Säure wurde, da die Menge nur ganz gering war, als nicht lohnend aufgegeben.

Das in der ätherischen Lösung befindliche Kupfersalz wurde durch Verdunstenlassen und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether als eine grüne Krystallmasse erhalten, welche sich schon bei etwa 105° C. zersetzte.

0,4631 g der angewandten Substanz, mit Soda und Salpeter geschmolzen, ergaben 0,0622 CuO = 0,0496 Cu.

	Berechnet für: $[C_{16}H_{18}PO_2]_2Cu$	Gefunden:
Cu	10,34%	10,71%.

Es musste sich somit bei der zur Darstellung des Aethylbenzolchlorphosphins angewandten Synthese als Nebenproduct Diäthylbenzolchlorphosphin gebildet haben, welches durch den Sauerstoff der Luft in Diäthylbenzoloxychlorphosphin übergegangen war, das sich mit Wasser in Salzsäure und Diäthylbenzolphosphinsäure zersetzt hatte.

$$(C_8H_9)_2PCl + O = (C_8H_9)_2PClO;$$

$$(C_8H_9)_2PClO + H_2O = (C_8H_9)_2PO.OH + HCl.$$

Das Diäthylbenzolphosphinsaure Kupfer ist in trockenem Aether und Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und käuflichem wasserhaltigen Aether.

Zur Gewinnung der Diäthylbenzolphosphinsäure wurde das Kupfersalz, da es in ungelöstem Zustande selbst mit concentrirter Salzsäure nur schwer die Säure abspaltet, in Alkohol gelöst, mit Wasser verdünnt und Salzsäure hinzugefügt. Der Alkohol wurde darauf abdestillirt, wodurch die Säure sich ölig abschied, und Kupferchlorür in Lösung ging. Erstere wurde mit Aether ausgeschüttelt

und zur Reinigung, sowie zur Entfernung der Salzsäure noch mit trockenem Aether behandelt, darauf einige Tage im evacuirten Exsiccator über Kalk bei Seite gestellt.

Die so erhaltene, völlig chlorfreie Diäthylbenzolphosphinsäure bildet ein schwach gelbliches Oel, welches im Aether leicht löslich ist.

Diäthylbenzolphosphinsaures Silber.

$(C_8H_9)_2PO_2Ag$.

Chlorfreie Diäthylbenzolphosphinsäure wurde mit Ammoniak neutralisirt, in verdünntem Alkohol gelöst, und Silbernitrat hinzugefügt. Es fiel sofort ein weisser, amorpher Niederschlag, der mit Alkohol und Aether nachgewaschen und auf Thonplatten im Dunkeln getrocknet wurde.

0,2949 Substanz ergab 0,1121 Ag Cl = 0,0843 Ag.

	Berechnet für: $(C_8H_9)_2PO_2Ag$.	Gefunden:
Ag	28,35 %	28,58 %.

Das Diäthylbenzolphosphinsaure Silber ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich.

Stellt man hieraus durch Zersetzung mit Salzsäure die Diäthylbenzolphosphinsäure her, so erhält man ebenfalls nur ein öliges Product, welches auch bei längerem Stehen im Exsiccator nicht krystallinisch wurde.

Substitutionsproducte des Aethylbenzolchlorphosphins.

Aethylbenzolphosphin.

$C_8H_9PH_2$.

Diese Verbindung entsteht bei trockner Destillation der äthylbenzolphosphinigen Säure, welches sich in Aethylbenzolphosphin und Aethylbenzolphosphinsäure spaltet; letztere zersetzt sich gleichzeitig zum Theil in Aethylbenzol und Metaphosphorsäure.

Der Bildungsprocess des Phosphins wird durch folgende Gleichung erklärt:

$$3\,C_8H_9PO_2H_2 = C_8H_9PH_2 + 2\,C_8H_9PO_3H_2.$$

Zur Darstellung wurden 30 g des reinen bei 250° bis 252° C. siedenden Aethylbenzolchlorphosphins allmählich zu einem Ueberschuss von Alkohol hinzugefügt; unter lebhafter Erwärmung ging die Bildung der entsprechenden phosphinigen Säure und des Aethylchlorids vor sich. Die Reactionsmasse wurde nun der fractionirten Destillation im Kohlensäurestrom unterworfen. Anfangs ging Alkohol, Wasser und Aethylbenzol über, dann stieg das Thermometer rasch auf 180° C., und die Bildung des Phosphins, welche sich auch schon durch den Geruch bemerkbar machte, begann. Ohne weiteres Erhitzen destillirte das Phosphin bei stetig bis 220° C. steigender Quecksilbersäule über.

Als Rückstand blieb im Kolben eine gelbe ölige Masse, welche aus stark mit Metaphosphorsäure verunreinigter Aethylbenzolphosphinsäure bestand.

Das Destillat wurde in einem sorgfältig verschlossenen und mit Kohlensäure gefüllten Fläschchen 12 Stunden über geschmolzenem Kaliumcarbonat aufbewahrt und darauf zu wiederholten Malen fractionirt.

Es wurde schliesslich eine bei etwa 200° C. übergehende Flüssigkeit erhalten.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,1264 g Substanz, mit pulverförmigem chromsaurem Blei verbrannt, lieferten 0,3244 CO_2 = 0,0885 C. und 0,0927 H_2O = 0,0103 H.

Nach abermaliger Fraction:

II. 0,2302 g Substanz lieferten 0,5904 CO_2 = 0,1610 C und 0,1701 H_2O = 0,0189 H.

	Berechnet für:	Gefunden:	
	$C_8H_9PH_2$.	I.	II.
C	69,56 %	70,02 %	69,94 %
H	7,97 %	8,15 %	8,21 %.

Das Aethylbenzolphosphin enthielt demnach noch geringe Mengen eines Kohlenwasserstoffs, höchstwahrscheinlich des Aethylbenzols, welche sich sehr schwer entfernen liessen.

Es bildet eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von intensivem Geruch, welche sich an der Luft sofort unter starker Temperaturerhöhung zersetzt, dabei in die äthylbenzolphosphinige Säure übergehend. Es wird deshalb am besten in einem vorher mit trockener Kohlensäure gefüllten Glase aufbewahrt. In bei 0° C. gesättigter rauchender Jodwasserstoffsäure löst es sich beim Erwärmen auf, in starker Salzsäure ist es unlöslich.

Aethylbenzolphosphoniumplatinchlorid.

$PtCl_4, 2\,C_8H_9PH_3Cl.$

Zu wenig concentrirter Salzsäure wurde Aethylbenzolphosphin und dann möglichst schnell eine concentrirte Lösung von Platinchlorid in starker Salzsäure hinzugefügt, so dass Platinchlorid im Ueberschuss vorhanden war. Es fiel ein zuerst voluminöser gelber Niederschlag, der jedoch bald eine Schmiere bildete. Dieselbe wurde, nachdem sie durch Abgiessen von der überstehenden salzsauren Flüssigkeit befreit war, in Alkohol gelöst und hieraus umkrystallisirt.

Das Platindoppelsalz des Aethylbenzolphosphins bildet ein goldgelbes, krystallinisches Pulver, welches in Alkohol löslich ist.

0,2958 g Substanz, mit Soda und Salpeter geschmolzen, ergaben 0,0840 Pt.

	Berechnet für: $PtCl_4\,2\,C_8H_9PH_3Cl.$	Gefunden:
Pt	28,32 %	28,40 %.

Aethylbenzolphosphoniumjodid.

$C_8H_9PH_3J.$

Diese Verbindung entsteht durch directe Addition von Jodwasserstoff zu Aethylbenzolphosphin.

Zu diesem Zwecke wurde zu einer bei 0° C. gesättigten rauchenden Jodwasserstoffsäure das Phosphin hinzugegeben; es entstand sofort ein weisser krystallinischer Niederschlag, der sich beim Erwärmen wieder auflöste. Diese Lösung wurde durch Glaswolle filtrirt; es schied sich beim Erkalten ein weisser Krystallbrei ab, welcher unter Lichtabschluss auf Thonplatten über Schwefelsäure getrocknet wurde.

Aus der Mutterlauge konnten noch weitere Mengen des Phosphoniumjodids gewonnen werden. Das Aethylbenzolphosphoniumjodid bildet glänzend weisse Krystalle, welche bei 118° schmelzen. Es ist in Alkohol leicht löslich; durch Wasser wird es in seine Componenten gespalten. Am Licht färbt es sich roth.

0,1443 g Substanz ergaben 0,1271 Ag J = 0,0687 J.

	Berechnet für:	Gefunden:
	$C_8 H_9 PH_3 J$.	
J	47,74 %	47,61 %

Aethylbenzoldiäthylphosphin.

$C_8 H_9 P (C_2 H_5)_2$.

Lässt man Zinkäthyl auf Aethylbenzolchlorphosphin einwirken, so entsteht zunächst eine Doppelverbindung aus Chlorzink und Aethylbenzoldiäthylphosphin, aus welcher durch Wasserzusatz letzteres frei wird:

$$C_8 H_9 PCl_2 + Zn (C_2 H_5)_2 = C_8 H_9 P (C_2 H_5)_2 + Zn Cl_2.$$

Es ist nothwendig, die Reaction durch Aether zu mildern, da die Einwirkung von Zinkalkylen auf Chlorphosphine stets eine sehr heftige, oft explosionsartige ist. Auch muss die Luft sorgfältig ausgeschlossen werden, um zu verhindern, dass sich ein Atom Sauerstoff der Verbindung zuaddirt.

Zur Ausführung der Synthese wurde ein Erlenmeyer-Kölbchen mit einem dreifach durchbohrten Kork verschlossen, durch welchen einerseits ein gebogenes Glasrohr

zum Einleiten von Kohlensäure hindurchführte, während er andererseits mit einem Tropftrichter und einem Rückflusskühler versehen war. Nachdem das Kölbchen mit Kohlensäure völlig gefüllt war, wurden etwa 30 ccm Aether hineingegeben und schnell 10 g Zinkäthyl hinzugefügt. Darauf wurde unter fortwährendem Einleiten von Kohlensäure und unter Eiskühlung 16 g des Aethylbenzolchlorphosphins (etwas weniger als die theoretische Menge, welche 16,83 g beträgt) hinzugesetzt. Dasselbe war vorher mit Aether verdünnt und floss in kleinen Portionen aus dem Tropftrichter zu. Hierbei trat eine nur schwache Erwärmung ein, und es schied sich eine untere ölige Schicht, aus der oben erwähnten Doppelverbindung bestehend, aus.

Der Aether wurde abdestillirt, der ölige Rückstand mit wenig Wasser zersetzt und soviel Aetzkali hinzugefügt, bis das ausgeschiedene Zinkoxyd in Lösung gegangen war. Das freie Diäthylphosphin wurde mit Aether aufgenommen und, nachdem es von letzterem befreit war, mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet. Durch Fractioniren wurde es, bei 268—270° siedend, rein erhalten.

0,2392 g der angewandten Substanz ergaben beim Verbrennen mit gepulvertem chromsauren Blei und chromsauren Kali 0,6503 CO_2 = 0,1773 C und 0,2128 H_2O = 0,0236 H.

	Berechnet für: $C_8H_9P(C_2H_5)_2$.	Gefunden:
C	74,23 %	74,12 %
H	9,79 %	9,87 %.

Das Aethylbenzoldiäthylphosphin ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von durchdringendem Geruch. Sein specifisches Gewicht bei 17° C. beträgt 0,929. In concentrirter Salzsäure ist es unter Erwärmen leicht löslich, etwas schwerer in verdünnter Salzsäure. Mit Jodmethyl und Jodäthyl vermag es schön krystallisirende Verbindungen einzugehen.

Aethylbenzoldiäthylphosphoniumplatinchlorid.

$PtCl_4$, $2\,C_8H_9P(C_2H_5)_2HCl$.

Aethylbenzoldiäthylphosphin wurde in wenig verdünnter Salzsäure gelöst und eine concentrirte Lösung von Platinchlorid hinzugefügt. Es fiel ein röthlich weisser Niederschlag, der auf Thonplatten abgesogen und mit wenig Alkohol nachgewaschen wurde.

Das Platindoppelsalz des Aethylbenzoldiäthylphosphins bildet ein röthlich weisses Pulver, welches in Alkohol und concentrirter Salzsäure löslich ist.

0,2026 g des Salzes ergaben beim Schmelzen mit Soda und Salpeter 0,0494 Pt.

	Berechnet für:	Gefunden:
	$PtCl_4\,2\,C_8H_9P(C_2H_5)_2HCl$.	
Pt	24,34 %	24,38 %.

Aethylbenzolmethyldiäthylphosphoniumjodid.

$C_8H_9P(C_2H_5)_2CH_3.J$.

Lässt man Jodmethyl auf unverdünntes Aethylbenzoldiäthylphosphin einwirken, so tritt sehr heftige Reaction ein. Es wurde deshalb letzteres in wasserfreiem Aether gelöst und tropfenweise Methyljodid hinzugegeben. Es schied sich sehr bald ein weisser krystallinischer Niederschlag des Phosphoniumjodids aus. Derselbe wurde in Alkohol gelöst und nach Zusatz von Aether zur langsamen Krystallisation bei Seite gestellt. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden unter Lichtabschluss an der Luft getrocknet.

Das Aethylbenzolmethyldiäthylphosphoniumjodid bildet lange, weisse Nadeln, welche in Wasser und Alkohol sich sehr leicht lösen, dagegen in Aether unlöslich sind. Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes zeigte es sich, dass nur ein geringer Theil bei 135° anfing zu schmelzen, während das Ganze erst in höherer Temperatur flüssig wurde. Diese Erscheinung lässt sich wohl dadurch er-

klären, dass beim Erhitzen eine molekulare Umlagerung eintritt und ein Isomeres gebildet wird.

0,1691 g der angewandten Substanz ergaben 0,1171 AgJ = 0,0633 J.

	Berechnet für:	Gefunden:
	$C_8H_9P(C_2H_5)_2CH_3J$.	
J	37,80 %	37,43 %.

Aethylbenzoltriäthylphosphoniumjodid.

$C_8H_9P(C_2H_5)_3J$.

Diese Verbindung wurde in der Weise dargestellt, dass Aethylbenzoldiäthylphosphin in unverdünntem Zustande mit geringem Ueberschuss von Jodäthyl versetzt wurde. Die Einwirkung verlief nur sehr träge. Die Reactionsmasse erwärmte sich nur schwach und blieb klar. Um die Reaction zu beschleunigen, wurde das Ganze auf dem Dampfbade etwa 10 Minuten erwärmt. Nach dem Erkalten trat sofort eine Ausscheidung des Phosphoniumjodids ein. Dasselbe wurde mit wasserfreiem Aether gut ausgewaschen und aus Alkohol unter Zusatz von Aether umkrystallisirt.

Das Aethylbenzoltriäthylphosphoniumjodid bildet kleine weisse Nädelchen, welche in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether unlöslich sind. Der Schmelzpunkt konnte nicht festgestellt werden, da vorher bei etwa 247° C. eine Zersetzung der Verbindung unter Abspaltung des Aethylbenzoldiäthylphosphins eintritt.

0,4326 g Substanz ergaben 0,2922 AgJ = 0,1579 J.

	Berechnet für:	Gefunden:
	$C_8H_9P(C_2H_5)_3J$.	
J	36,29 %	36,50 %.

Aethylbenzolphosphinphenylhydrazon.

$$\begin{matrix} C_8H_9P \\ C_6H_5HN \end{matrix} \!\!> N$$

Phenylhydrazin wirkt auf Aethylbenzolchlorphosphin in der Weise ein, dass die beiden Cl-Atome des letzeren

durch einen Phenylhydrazinrest ersetzt werden. Der Vorgang wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$C_8H_9PCl_2 + 3\,NH_2—NHC_6H_5 =$$
$$C_8H_9P=N—NHC_6H_5 + 2\,NH_2—NH.C_6H_5HCl.$$

Die Einwirkung der Agentien auf einander in unverdünntem Zustande ist eine äusserst heftige, weshalb als Verdünnungsmittel Aether angewandt wurde. Dieses hat zugleich den Vortheil, dass das entstandene Hydrazon im Aether gelöst bleibt.

Zur Darstellung wurden 8 g des reinen Chlorphosphins in etwa 200 ccm wasserfreiem Aether gelöst und hierzu eine ätherische Lösung von 13,5 g Phenylhydrazin (die theorethische Menge beträgt 12,5 g) hinzugefügt. Bei langsamem Hinzufliessenlassen der Lösung trat hierbei eine nur schwache Erwärmung ein unter sofortiger Abscheidung eines weissen Niederschlags von salzsaurem Phenylhydrazin; gegen Ende der Reaction verlangsamte sich jedoch die Einwirkung. Nach einigen Stunden zeigte noch eine Probe der ätherischen Flüssigkeit beim Verdunsten starke Chlorreaction. Da durch Auswaschen mit wasserfreiem Aether das Chlor sich nicht entfernen liess, so konnte es nur davon herrühren, dass die in der Flüssigkeit noch frei vorhandenen Agentien nachträglich auf einander einwirkten und salzsaures Phenylhydrazin abschieden.

Nach Verlauf einiger Tage war die Reaction vollendet. Die ätherische Lösung wurde von dem Niederschlage abgetrennt und einige Zeit im Vacuum über Paraffin bei Seite gestellt.

Es schied sich ein fest an den Wandungen der Krystallisationsschale haftendes weisses Pulver aus, welches von überschüssigem Phenylhydrazin durch Auswaschen mit trockenem Aether befreit und im evacuirten Exsiccator über Chlorcalcium und Paraffin getrocknet wurde.

0,1648 g der mit chromsaurem Blei und chromsaurem Kali gemischten Substanz ergaben bei 12° C. und 767 mm Druck 15,8 ccm = 0,01893 g N.

	Berechnet für:	Gefunden:
	$C_8H_9P=N-NH.C_6H_5$.	
N	11,57 %	11,48 %.

Das Aethylbenzolphosphinphenylhydrazon bildet ein weisses Pulver, welches bei 139° C. schmilzt. Fehling'sche Lösung wird nach einigen Augenblicken schon in der Kälte reducirt. In Aether ist das einmal ausgeschiedene Hydrazon sehr schwer löslich, dagegen verhältnissmässig leicht in heissem Benzol, aus welchem es jedoch beim Verdunsten als braune harzige Masse zurückbleibt. In kaltem Wasser ist es unlöslich; bei längerem Kochen löst es sich unter Bildung des bei 133° C. schmelzenden äthylbenzolphosphinigsauren Phenylhydrazins.

Oxydationsproducte der Aethylbenzolphosphinsäure.

Versuche zur Darstellung der Acetophenonphosphinsäure bezw. der Methylphenylcarbinolphosphinsäure.

Es wurde der Versuch gemacht, die Seitenkette des in der Phosphinsäure enthaltenen Aethylbenzolrestes partiell zu oxydiren, und zwar sollten auf 1 Molecül der Aethylbenzolphosphinsäure 2 Atome Sauerstoff einwirken, um eine Acetophenonphosphinsäure zu erhalten.

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2-CH_3\\PO(OH)_2\end{cases}+O_2=C_6H_4\begin{cases}CO-CH_3\\PO(OH)_2\end{cases}+H_2O.$$

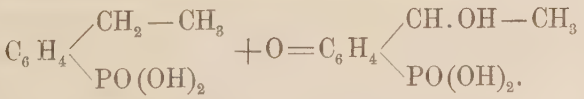
Es wurden zu diesem Zwecke, auf 3 Mol. $C_8H_9PO_3H_2$ und 4 Mol. $KMnO_4$ berechnet, genau abgewogene Mengen angewandt.

5,23 g Säure wurden in etwa 1 Liter Wasser gelöst, mit Aetznatron schwach alkalisirt, und allmählich eine

Lösung von 5,92 g Kaliumpermanganat hinzugefügt. In ungefähr 6 Stunden war die Oxydation der bei einer Temperatur von 50°—70° C. gehaltenen Flüssigkeit vollendet. Die farblose Lösung wurde von ausgeschiedenem Mangansuperoxyd abfiltrirt und zur Trockene auf dem Dampfbade verdampft. Der aus Natronsalz bestehende Rückstand wurde mit concentrirter Salzsäure in geringem Ueberschuss versetzt und mit einer Mischung von 100 g absoluten Alkohols und 50 g trockenen Aethers extrahirt. Aus dieser Lösung restirte beim Verdunsten eine gelbe schmierige Masse, welche jedenfalls, unter dem Einfluss der Salzsäure sich bildend, aus dem Aethylester der Säure bestand. Durch öfteres Behandeln mit Wasser auf dem Dampfbade entstand ein gelbliches Pulver, welches in kaltem Wasser sehr schwer löslich war und deshalb durch Auswaschen mit wenig Wasser sich von den verunreinigenden Spuren Chlornatriums und von Salzsäure befreien liess. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurden schliesslich kleine weisse Nadeln erhalten, welche an der Luft getrocknet wurden. Die Ausbeute war eine sehr geringe.

0,2198 g der mit gepulvertem chromsauren Blei und chromsauren Kali gemischten Substanz ergaben beim Verbrennen 0,1017 H_2O = 0,0113 H und 0,3821 CO_2 = 0,1042 C.

Das erhaltene Resultat stimmte nicht für die Acetophenonphosphinsäure, dagegen annähernd für die Methylphenylcarbinolphosphinsäure, welche dadurch entstanden sein konnte, dass ein Atom Sauerstoff sich direct der Aethylbenzolphosphinsäure zuaddirt hätte.



Berechnet für: $C_6H_4(CH.OH.CH_3)PO_3H_2$		Gefunden:	
C	47,52%		47,41%
H	5,45%		5,14%.

Dass eine Acetophenonphosphinsäure nicht entstanden sein konnte, zeigte sich auch dadurch, dass bei trockenem Erhitzen der Substanz Acetophenon nicht abgespalten wurde, welches sich schon durch seinen charakteristischen Geruch hätte bemerkbar machen müssen.

Diese von A. Michaelis angegebene Reaction ist eine äusserst charakteristische, und hat sich bei den bis jetzt dargestellten, schon früher erwähnten Carbonphosphinsäuren (Benzophosphinsäure, Xylophosphinsäure u. s. w.) vollständig bewährt, indem aus allen diesen Säuren bei trockenem Erhitzen der Phosphorsäurerest abgespalten wurde und die entsprechenden Carbonsäuren gewonnen werden konnten.

Um nun zu ermitteln, ob in der That Methylphenylcarbinolphosphinsäure entstanden war, wurde bei einem neu angestellten Oxydationsversuche nur 1 Atom Sauerstoff für 1 Mol. Aethylbenzolphosphinsäure der letzteren zur Verfügung gestellt. Es wurden 5,58 g Säure und 3.16 g Kaliumpermanganat in Arbeit genommen und wie bei dem vorigen Versuche behandelt. Auch hier wurde nur geringe Ausbeute von weissen Krystallen erhalten.

0,2082 g der mit gepulvertem chromsauren Blei und chromsauren Kali gemischten Substanz ergaben 0,1046 H_2O = 0,0116 H und 0,3636 CO_2 = 0,0992 C.

	Berechnet für: $C_6H_4(CH.OH.CH_3)PO_3H_2$	Gefunden:
C	47,52 %	47,65 %
H	5,45 %	5,57 %.

Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes zeigte es sich, dass die Verbindung bei 215° C. anfing sich zu bräunen und bei 241° C. schmolz. Zum Beweise, dass die erhaltene Verbindung Methylphenylcarbinolphosphinsäure wäre, wurde sie der trockenen Destillation unterworfen; es musste sich in diesem Falle Methylphenylcarbinol[1],

[1] Emmerling und Engler: Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft 6, 1006.

eine höchst unangenehm riechende, bei 202—203° C. siedende Flüssigkeit abspalten. Es wurde jedoch das bei 134° C. siedende Aethylbenzol erhalten neben sehr geringen Mengen von Oeltröpfchen, welche bald krystallinisch erstarrten.

Letztere lösten sich in Natronlauge und wurden durch Salzsäure wieder abgeschieden. Leider konnte jedoch eine Bestimmung des Schmelzpunktes nicht vorgenommen werden, da nur geringe Spuren rein erhalten wurden. Der Kolbenrückstand enthielt eine sich stark aufblähende Kohle.

Während es einerseits möglich ist, dass durch die gleichzeitig sich bildende Kohle das Methylphenylcarbinol zu Aethylbenzol reducirt wurde, so kann andererseits die Möglichkeit nicht geleugnet werden, dass ein Gemisch der Aethylbenzolphosphinsäure und der Benzophosphinsäure vorlag.

Benzophosphinsäure.

$$C_6H_4\begin{cases}CO.OH\\PO(OH)_2\end{cases}.$$

Diese Säure entsteht, wenn man 6 Sauerstoffatome (= 4 Mol. Kaliumpermanganat) auf 1 Mol. Aethylbenzolphosphinsäure einwirken lässt.

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2CH_3\\PO.(OH)_2\end{cases} + 3\,O_2 = C_6H_4\begin{cases}CO.OH\\PO.(OH)_2\end{cases} + CO_2 + 2\,H_2O.$$

Es wurden 3 g Aethylbenzolphosphinsäure in etwa 800 ccm Wasser gelöst, Aetznatron in schwachem Ueberschuss hinzugefügt, und zu der auf 50°—70° C. erwärmten Flüssigkeit in kleinen Portionen eine Lösung von 10,19 g Kaliumpermanganat hinzugegeben. Letztere wurde innerhalb dreier Tage bis auf etwa 1,0 g des Mangansalzes entfärbt. Eine darauf hinzugefügte etwa 0,5 g enthaltende Portion der Kaliumpermanganatlösung erlitt während weiterer drei Tage keine Farbenänderung, so dass die Oxydation als beendet angesehen wurde. Die Flüssigkeit

wurde deshalb unter Zusatz von etwas Alkohol entfärbt und vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltrirt. Aus dieser Lösung wurde auf die im vorigen Abschnitt beschriebene Weise durch Eindampfen, Zersetzen mit Salzsäure und Ausziehen mit einer alkoholisch-ätherischen Mischung schliesslich ein Rückstand erhalten, der, aus concentrirter Salzsäure umkrystallisirt, atlasglänzende, drusenförmig angeordnete Nadeln bildete. Letztere wurden zur Entfernung anhaftender Salzsäure über Kalk im Vacuum mehrere Tage bei Seite gestellt.

0,1748 g der mit gepulvertem chromsauren Blei und chromsauren Kali gemischten Substanz lieferten beim Verbrennen 0,2642 CO_2 = 0,0721 C und 0,0576 H_2O = 0,0064 H.

	Berechnet für: $C_6H_4.CO.OHPO_3H_2$	Gefunden:
C	41,58%	41,25%
H	3,47%	3,66%.

Die erhaltene Säure ist in Wasser relativ leicht, schwer in Alkohol und concentrirter Salzsäure löslich. Der Schmelzpunkt konnte nicht festgestellt werden, da er nahe bei der Zersetzungstemperatur liegt; jedoch befindet er sich über 300° C. Erhitzte man die Säure trocken, so bildete sich eine stark aufblähende Kohle und gleichzeitig sublimirten kleine Kryställchen.

Diese charakterisirten sich durch den Schmelzpunkt sowie den Geruch als Benzoësäure.

Zur Darstellung des Silbersalzes wurde die Benzophosphinsäure in ganz verdünntem Ammoniak gelöst, Silbernitrat hinzugefügt und darauf mit verdünnter Salpetersäure genau neutralisirt. Es fiel ein weisser, amorpher Niederschlag von benzophosphinsaurem Silber, der im Dunkeln auf Thonplatten über Chlorcalcium getrocknet wurde. Das Salz ist unslöslich in Wasser, löst sich jedoch bei Zusatz von Ammoniak oder Salpetersäure klar auf.

0,3514 g der angewandten Substanz ergaben 0,2885 AgCl = 0,2171 Ag.

	Berechnet für:	Gefunden:
	$C_6H_4CO.O.AgPO.(OAg)_2$	
Ag	61,95%	61,79%.

Die von mir erhaltene Benzophosphinsäure gleicht sowohl als solche wie in ihrem Silbersalze der von Michaelis und Paneck dargestellten p-Benzophosphinsäure[1], welche durch Oxydation der Tolylphosphinsäure gewonnen wurde. Da die Constitution der letzteren als Para-Verbindung

feststeht, so müssen auch die von mir als Ausgangsmaterial benutzte Aethylbenzolphosphinsäure bezw. das Aethylbenzolchlorphosphin und alle in vorliegender Arbeit beschriebenen Derivate desselben in Para-Stellung sich befinden.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. 14, 405.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landesuniversität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für die freundliche Unterstützung und die werthvollen Rathschläge auszusprechen, die er mir während meiner Arbeit stets in reichem Maasse zu Theil werden liess.